

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication : 2 739 850
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : 95 12149

⑤ Int Cl⁶ : C 07 C 69/54

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.10.95.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.04.97 Bulletin 97/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

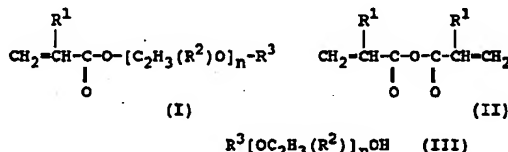
⑦② Inventeur(s) : PAUL JEAN MICHEL, FERRET NICOLAS, FAUCONET MICHEL et RICHARD NORBERT.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : CABINET CHAILLOT.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ESTERS ACRYLIQUES ET METHACRYLIQUES D'ALCOOLS POLYALKOXYLES A CHAÎNE HYDROPHOBE.

⑤⑦ On fabrique un ester (méth)acrylique d'alcool polyalkoxylé à chaîne hydrophobe de formule (I) en faisant réagir, en présence d'un catalyseur d'estérification, l'anhydride (II) avec un alcool polyalkoxylé (III) pouvant renfermer jusqu'à 5% en poids de glycols. A l'issue de l'étape réactionnelle, le cas échéant après avoir filtré le brut de réaction si le catalyseur se présente sous la forme d'un solide dispersé au sein de la masse réactionnelle, on hydrolyse le brut de réaction par ajout d'eau et chauffage prolongé à 50-70°C, pendant une durée généralement comprise entre 3 et 20 heures, pour obtenir le produit final sous la forme d'une solution aqueuse contenant de l'acide (méth)acrylique, l'excès initial d'anhydride (II) ayant été ajusté pour avoir la teneur voulue en acide (méth)acrylique après hydrolyse, ou bien on purifie le brut de réaction par étêtage des produits légers par distillation puis le cas échéant neutralisation, pour obtenir le produit final sous une forme à faibles teneurs en acide ou anhydride (méth)acrylique.



R¹ = H ou CH₃; les R² représentent chacun indépendamment H ou CH₃; R³ = radical hydrophobe; n a une valeur moyenne de 3 à 60.

FR 2 739 850 - A1



PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ESTERS ACRYLIQUES ET MÉTHACRYLIQUES D'ALCOOLS POLYALKOXYLÉS À CHAÎNE HYDROPHOBE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de monomères (méth)acryliques consistant en esters (méth)acryliques d'alcools polyalkoxylés à chaîne hydrophobe. De tels monomères possèdent des séquences hydrophiles-hydrophobes qui leur confèrent d'intéressantes propriétés tant dans le domaine de la polymérisation que dans celui des épaississants.

La synthèse des monomères acryliques amphiphiles est décrite dans la littérature :

Le brevet américain US-A-4 384 096 revendique la synthèse de monomères acryliques polyéthoxylés par estérification, catalysée par l'acide sulfurique, de l'acide méthacrylique par un alcool polyéthoxylé. Ce mode de synthèse, en solution dans le toluène, est également décrit dans le brevet européen EP-B-113 836.

La synthèse de (méth)acrylates d'alcools polyéthoxylés à partir de chlorure de (méth)acryloyle est décrite dans Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Teknol. 19 (5), 793-4, 1976, et dans Makromol. Chem. 193 (6), 1377-85, 1992.

L'autre grande voie de synthèse décrite dans la littérature est relative à la transestérification : la synthèse de méthacrylate de n-dodécyloxypoly(éthylèneoxy)₃₀ éthanol par réaction de transestérification, catalysée par l'oxyde de dibutyl étain, du méthacrylate de méthyle par un alcool polyéthoxylé, est décrite dans le brevet européen EP-B-13 836.

Ces différentes voies possèdent nombre d'inconvénients :

La synthèse par estérification directe acide/alcool est en général difficile dès que le degré d'éthoxylation ou de propoxylation de l'alcool devient supérieur à environ 6.

La mise en oeuvre de la voie chlorure d'acide est, quant à elle, très délicate du fait de la très grande

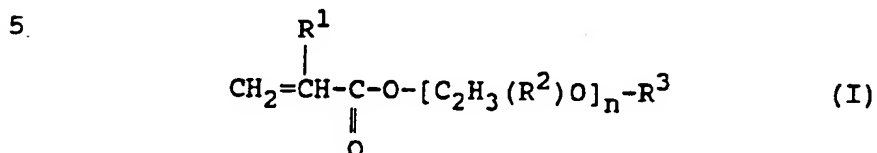
réactivité des chlorures de (méth)acryloyle. On observe une forte aptitude des chaînes polyalkoxylées à être coupées sous l'action de l'acide chlorhydrique généré à la synthèse.

La synthèse des esters (méth)acryliques d'alcools polyalkoxylés à chaîne hydrophobe est très dépendante de la teneur en éthylène glycol + polyéthylène glycols (regroupés sous l'abréviation PEG) et en propylène glycol + polypropylène glycols (regroupés sous l'abréviation PPG) des alcools utilisés. Ces alcools, qui font partie de la famille des tensio-actifs anioniques, obéissent à la formule générale (III), telle que définie ci-après ; ils diffèrent les uns des autres par la nature de leur partie hydrophobe R^3 et de leurs séquences alkylène glycol, ainsi que par leur degré d'alkoxylation ; ils sont fabriqués par alkoxylation de l'alcool R^3OH par de l'oxyde d'éthylène ou de propylène en présence d'un catalyseur alcalin et peuvent renfermer jusqu'à 5% en poids de PEG ou de PPG, formés comme sous-produits lors de la synthèse. Les PEG et PPG, dont la teneur est difficile à maîtriser, peuvent inhiber l'action de la plupart des catalyseurs généralement utilisés en transestérification.

En outre, la synthèse des esters d'alcools polypropoxylés à chaîne hydrophobe est rendue très difficile par le fait que les alcools correspondants sont constitués d'un mélange de différents isomères, dont les principaux sont des alcools secondaires, qui ne réagissent par conséquent que très mal dans les réactions d'estérification classiques, réalisées à partir d'acides carboxyliques, ou dans les réactions de transestérification, réalisées à partir d'esters.

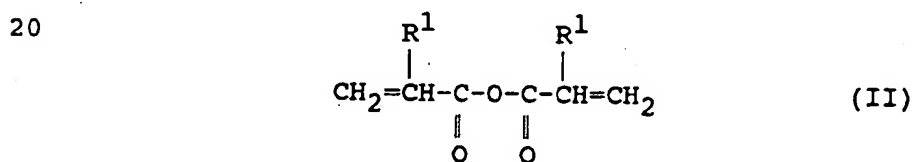
La Société déposante a maintenant découvert que l'on pouvait synthétiser les esters (méth)acryliques d'alcools polyalkoxylés à chaîne hydrophobe par estérification d'alcools polyéthoxylés ou polypropoxylés, en partant d'anhydride (méth)acrylique, sans rencontrer aucun des inconvénients de la technique antérieure.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un ester (méth)acrylique d'alcool polyalkoxylé à chaîne hydrophobe représenté par la formule générale (I) :



10 dans laquelle :

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - les R^2 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - 15 - R^3 représente un radical hydrophobe ; et
 - n a une valeur moyenne de 3 à 60,
- caractérisé par le fait que l'on fait réagir, en présence d'un catalyseur d'estérification, l'anhydride de formule (II) :



25 dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus, avec un alcool polyalkoxylé de formule (III) :



30 dans laquelle R^2 , R^3 et n sont tels que définis ci-dessus, ledit alcool pouvant renfermer jusqu'à 5% en poids de glycols (lesquels sont les PEG et PPG définis ci-dessus).

Dans les formules (I) et (III) ci-dessus, on a utilisé l'écriture " $\text{C}_2\text{H}_3(\text{R}^2)$ " pour englober les formes
35 isomères " $\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ " et " $-\text{CHR}^2-\text{CH}_2-$ ".

Avec le procédé selon l'invention, il est possible d'utiliser des alcools polyalkoxylés (III) possédant une

chaîne hydrophobe R^3 de nature très variée, la nature de cette chaîne R^3 n'influençant par la synthèse. Ainsi, R^3 peut être un groupement alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, polyarylphényle, polyarylalkylphényle. Ces groupements peuvent par ailleurs être substitués entre autres par des halogènes. Ils peuvent par exemple être fluorés ou perfluorés.

Par ailleurs, l'alcool (III) de départ peut se présenter sous la forme d'un produit pur ou d'un mélange de plusieurs alcools gras.

Parmi les catalyseurs utilisables, on peut citer, par exemple, des acides de Brönsted, tels que l'acide sulfurique, les acides alkyl- et aryl- sulfoniques et les résines acides cationiques ; les acides de Lewis, comme le trifluorure de bore ; ou encore certains catalyseurs basiques, comme des amines du type diéthylamine, triéthylamine ou 1-méthylimidazole par exemple ; ainsi que les formes supportées de ces catalyseurs sur des supports solides, par exemple sur alumine, charbon actif, silice, résine cationique faible, etc.

Le catalyseur 1-méthyl imidazole présente l'avantage d'être plus actif et plus sélectif que les catalyseurs acides, en générant moins de composés issus de coupures des chaînes alkoxylées. Conformément à un mode d'utilisation particulièrement intéressant, ce catalyseur peut être utilisé sous une forme supportée sur un support solide, par exemple tel que ceux indiqués ci-dessus. Le catalyseur est généralement mis en oeuvre à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport à la masse réactionnelle.

La réaction selon l'invention est généralement effectuée à une température comprise entre 20 et 120°C et, plus particulièrement, entre 30 et 100°C. La durée de la réaction selon l'invention, dépendant évidemment de conditions réactionnelles, telles que la température et la quantité de catalyseur(s) utilisé(s), ainsi que de la nature des réactifs mis en oeuvre, est généralement comprise entre 1 et 20 heures environ.

Les réactifs sont généralement utilisés dans un rapport molaire anhydride (méth)acrylique (II)/alcool (III), qui est supérieur à 1:1 ; étant par exemple de 1,5:1 à 10:1, préférentiellement de 1,5:1 à 3:1.

5 La réaction selon l'invention s'effectue généralement en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, comme l'éther monométhylque de l'hydroquinone, l'hydroquinone, et les phénols encombrés du type 2,6-ditertiobutylparacrésol, 2,4-diméthyltertiobutyl-
10 phénol ou ditertiobutylcatéchol par exemple. Le ou les inhibiteurs sont utilisés par exemple à raison de 0,01 à 0,2% en poids sur la base du poids du mélange réactionnel.

Pour conduire la réaction, on peut procéder de la façon suivante :

15 On introduit successivement l'anhydride (II) en excès par rapport à l'alcool (III), le ou les inhibiteurs, l'alcool (III) et le catalyseur dans cet ordre, et on maintient le mélange réactionnel à la température de réaction, sous agitation, jusqu'à conversion totale de
20 l'alcool.

A l'issue de l'étape réactionnelle, le brut de réaction est, le cas échéant après avoir été filtré si le catalyseur se présente sous la forme d'un solide dispersé au sein de la masse réactionnelle :

- 25 - soit hydrolysé par ajout d'eau et chauffage prolongé à 50-70°C, afin d'obtenir le produit final sous la forme d'une solution aqueuse contenant de l'acide (méth)acrylique, l'excès initial d'anhydride (II) ayant été ajusté pour avoir la teneur voulue en acide
30 (méth)acrylique après hydrolyse ;
- soit purifié par étêtage des produits légers (eau, acide (méth)acrylique, anhydride) par distillation puis le cas échéant neutralisation, afin d'obtenir le produit final sous une forme à faibles teneurs en acide
35 (méth)acrylique ou anhydride (méth)acrylique (ces teneurs peuvent être de l'ordre de 0,5 à 2% en poids).

La réaction et l'hydrolyse peuvent être suivies par dosage de l'acide (méth)acrylique et de l'anhydride (II) par HPLC.

La réaction dure généralement de 1 à 20 heures
5 comme indiqué ci-dessus. L'hydrolyse dure généralement de 3 à 20 heures.

Dans le cas de l'obtention du produit final sous une forme à faibles teneurs en acide ou en anhydride, le brut de réaction est d'abord filtré si le catalyseur se
10 présente sous forme d'un solide dispersé au sein de la masse réactionnelle, puis étêté par distillation sous pression réduite, par exemple à l'aide d'un évaporateur à film mince, afin d'éliminer l'eau, la plus grande partie de l'anhydride (méth)acrylique résiduel et de l'acide (méth)acrylique formé
15 pendant la réaction, puis, le cas échéant soumis à une étape d'élimination par neutralisation des faibles quantités d'acide (méth)acrylique et éventuellement de catalyseur acide dissous dans le milieu ; de façon pratique et efficace, cette dernière étape peut être conduite en
20 présence d'un solvant hydrophobe aliphatique, tel que l'heptane et le cyclohexane, ou aromatique, tel que le toluène, formant un mélange azéotropique avec l'eau, à l'aide d'une solution aqueuse basique ou d'un carbonate alcalin ou d'une résine anionique échangeuse d'ions, l'eau résiduelle
25 éventuelle et le solvant étant ensuite éliminés par distillation.

Les esters (méth)acryliques ainsi obtenus peuvent donc se présenter sous la forme de produits à faibles teneurs en acide et en anhydride, ou de solutions aqueuses
30 contenant, outre l'ester, de l'acide (méth)acrylique provenant de l'hydrolyse de l'excès d'anhydride utilisé à la synthèse. Les solutions aqueuses, qui conviennent particulièrement à certaines applications, telles que les dispersions épaississantes, présentent l'avantage de
35 requérir un procédé de synthèse plus simple et d'être d'une mise en oeuvre plus aisée. Toutefois, cette technique est plus particulièrement intéressante dans le cas des esters

polyéthoxylés, qui sont davantage solubles dans l'eau que leurs homologues polypropoxylés.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces
5 exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 :

Dans un réacteur agité, chauffé à l'aide d'une double enveloppe alimentée par de l'eau thermostatée à 50°C,
10 on introduit dans l'ordre suivant :

- ① Anhydride acrylique 140 g
- ② 2,6-Ditertiobutylparacrésol 1 g
- ③ Alcool gras polyéthoxylé $C_pH_{2p+1}[OCH_2CH_2]_nOH$
avec $p = 12$ à 14 et n moyen = 20 , commercialisé
15 par la Société "HULS" sous la dénomination
"MARLIPAL 24/200" 320 g
- ④ 1-Méthylimidazole fixé sur une
résine acide faible 1 g

On chauffe le mélange à 50°C pendant 20 heures.
20 Ensuite, le mélange brut réactionnel est étêté sur un évaporateur à film mince (LUWA), afin d'en éliminer l'excès d'anhydride et l'acide acrylique généré par la réaction.

Le produit brut final se présente, à température ambiante, sous la forme d'un solide ayant un indice d'acide
25 de 12 mg de KOH/g, et un indice de saponification de 1,8 équivalent/kg.

EXEMPLE 2 :

Dans le réacteur décrit à l'Exemple 1, on introduit, dans l'ordre suivant :

- 30 ① Anhydride méthacrylique 75 g
- ② Ether monométhyllique de l'hydroquinone 0,6 g

③ Alcool gras polyéthoxylé $R^3[OCH_2CH_2]_nOH$

avec :

- $R^3 = C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37}$ (30% d'alcools en C_{16} - 70% d'alcools en C_{18}) ; et

5 - n moyen = 18,

commercialisé par la Société "HULS" sous

la dénomination "MARLIPAL 16 18/18" 161,5 g

④ 1-Méthylimidazole 0,5 g

On chauffe le mélange à 50°C pendant 10 heures.

10 Le mélange brut réactionnel est ensuite soumis à une hydrolyse pendant 10 heures à 60°C en présence de 60 g d'eau.

Le produit final se présente sous la forme d'une solution parfaitement limpide renfermant :

15	Ester + alcools résiduels	: 60,2%
	Acide méthacrylique	: 22,5%
	Eau	: 17,3%

EXEMPLE 3 :

20 Dans le réacteur décrit à l'Exemple 1, on introduit, dans l'ordre suivant :

	① Anhydride méthacrylique 69,3 g
	② 2,6-Ditertiobutylparacrésol 0,7 g
	③ Tristyrylphénol à 12 moles d'oxyde d'éthylène	
	$[C_6H_5CH_2CH_2]_3C_6H_2[OCH_2CH_2]_{12}OH$ 200 g
25	④ 1-Méthylimidazole 0,5 g

15 Le mélange est mis en réaction à 50°C pendant heures, puis il est soumis à une hydrolyse avec 60 g d'eau à 50°C pendant 8 heures.

30 L'avancement de la réaction et de l'hydrolyse est suivi par dosage de l'acide méthacrylique résiduel par chromatographie liquide haute performance.

Le produit final obtenu se présente sous la forme d'une solution parfaitement limpide, ayant la composition suivante :

	Esters	: 66,4%
5	Acide méthacrylique	: 16,6%
	Eau	: 17%.

L'acidité résiduelle peut être ajustée en jouant sur l'excès d'anhydride utilisé à la charge.

EXEMPLE 4 :

10 On reprend l'Exemple 2 en utilisant la charge suivante :

	① Anhydride méthacrylique à 95% de pureté	126,4 g
	② 2,6-Ditertiobutylparacrésol	0,9 g
15	③ Tristyrylphénol à 16 moles d'oxyde d'éthylène [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂] ₃ C ₆ H ₂ [OCH ₂ CH ₂] ₁₆ OH, commercialisé par la Société "RHÔNE POULENC" sous la dénomination "SOPROPHOR BSU"	222 g
	④ 1-Méthylimidazole	0,9 g

20 Après 4,5 heures de mise en réaction à 50°C, le mélange brut réactionnel renferme 4,7% d'acide méthacrylique, ce qui correspond à un taux d'avancement de la réaction de 96%.

La durée de mise en réaction à 50°C est prolongée de 2 heures, puis l'excès d'anhydride méthacrylique est
25 hydrolysé avec 116 g d'eau à 50°C pendant 10 heures.

Le produit brut final décante en deux phases. La phase supérieure (397 g), qui est parfaitement limpide, a la composition suivante :

	Esters	: 55%
30	Acide méthacrylique	: 27,7%
	Eau	: 17,3%.

EXEMPLE 5 :

On reprend l'Exemple 1 en utilisant la charge suivante :

- | | | |
|----|--|--------|
| | ① Anhydride méthacrylique | 69,3 g |
| 5 | ② Ether monométhylrique de l'hydroquinone | 0,7 g |
| | ③ Alcool $C_pH_{2p+1}[OCH_2CH_2]_nOH$
avec $p = 12$ à 14 et n moyen = 20 , commercialisé
par la Société "CECA" sous la dénomination
"REMCOPAL 20" | 192 g |
| 10 | ④ 1-Méthylimidazole | 0,9 g |

La réaction et l'hydrolyse sont effectuées dans les mêmes conditions que celles de l'Exemple 3. Le produit final a la composition suivante :

	Esters	: 61,7%
15	Acide méthacrylique	: 21,6%
	Eau	: 16,7%.

EXEMPLE 6 :

On reprend l'Exemple 1 en utilisant la charge suivante :

- | | | |
|----|--|--------|
| 20 | ① Anhydride méthacrylique à 95% de pureté | 78,9 g |
| | ② 2,6-Ditertiobutylparacrésol | 0,4 g |
| | ③ Octylphénoxy polyéthoxyéthanol à 13 moles d'oxyde
d'éthylène $C_8H_{17}-C_6H_5-[OCH_2CH_2]_{13}OH$, commercialisé
par la Société "UNION CARBIDE" sous la
dénomination "TRITON X-102" | 150 g |
| 25 | ④ 1-Méthylimidazole | 0,7 g |

La réaction et l'hydrolyse sont effectuées dans les conditions de l'Exemple 3. On utilise 77 g d'eau pour l'hydrolyse.

- | | |
|----|---|
| 30 | Après décantation, le produit final a la composition suivante : |
|----|---|

11

Esters	: 61,7%
Acide méthacrylique	: 20,6%
Eau	: 17,7%.

EXEMPLE 7 :

5 On reprend l'Exemple 1 en utilisant la charge
suivante :

① Anhydride méthacrylique	50 g
② 2,6-Ditertiobutylparacrésol	0,5 g
③ Alcool stéarylique à 20 moles d'oxyde d'éthylène 10 $C_{18}H_{37}[OCH_2CH_2]_{20}OH$, commercialisé par la Société "SIDOBRE-SINNOVA"	145 g
④ Triéthylamine	2 g

La réaction et l'hydrolyse sont effectuées dans
les conditions de l'Exemple 3. On utilise 45 g d'eau à
15 l'hydrolyse.

Le produit final a la composition suivante :

Esters	: 66,7%
Acide méthacrylique	: 17,3%
Eau	: 16,0%.

20 EXEMPLE 8 :

Dans un réacteur agité, chauffé électriquement par
un chauffe-réacteur, on charge, dans l'ordre suivant :

① Anhydride méthacrylique	554 g
② 2,6-Ditertiobutylparacrésol	3 g
25	CH_3
③ Alcool de formule $C_4H_9[OCH_2CH]_nOH$, C_4H_9 étant le butyle normal, n moyen = 3 et indice OH = 230 g de KOH/kg, 30 commercialisé par la Société "DOW", sous la dénomination "DOWANOL TpnB"	740 g

④ Résine commercialisée par la Société

"ROHM & HAAS" sous la dénomination

"AMBERLYST 15" 30 g

Le mélange est laissé sous agitation pendant
 5 3 heures à une température de 80°C, puis filtré en vue de
 retirer le catalyseur. La plus grande partie de l'acide
 méthacrylique formé pendant la réaction et l'anhydride
 méthacrylique qui n'a pas réagi sont éliminés par
 distillation sur un évaporateur à film mince raclé, à une
 10 température de 150°C, sous une pression de $1,33 \times 10^3$ Pa
 (10 mm Hg). A l'issue de ce traitement, la teneur en acide
 méthacrylique résiduel n'est plus que de 1%.

On ajoute 500 g d'heptane dans le milieu, et on
 neutralise l'acidité résiduelle par une solution de soude
 15 5,5 N. On élimine la phase aqueuse basique, et on évapore
 le solvant et l'eau résiduelle à 90°C, sous une pression de
 $1,33 \times 10^4$ Pa (100 mm Hg), en présence d'air.

On obtient ainsi un ester méthacrylique présentant
 un indice d'OH de 4,5 g de KOH/kg et un indice d'acidité
 20 inférieur à 1 g de KOH/kg.

EXEMPLE 9 :

Dans un réacteur agité, chauffé électriquement par
 un chauffe-réacteur, on charge, dans l'ordre suivant :

- ① Anhydride acrylique 200 g
- 25 ② 2,6-Ditertiobutylparacrésol 1,2 g
- CH₃
|
- ③ Alcool de formule $C_4H_9[OCH_2CH]_nOH$,
 C_4H_9 étant le butyle normal,
 30 n moyen = 15 et indice OH = 60 g de KOH/kg,
 commercialisé par la Société "HOECHST" sous
 la dénomination "B01/40" 740 g
- ④ Résine cationique faible commercialisée par la
 Société BAYER sous la dénomination "TP207", sur
 35 laquelle 12 g de 1-méthylimidazole avaient été
 préalablement fixés 80 g

La fixation du 1-méthylimidazole sur la résine avait été effectuée en mélangeant 12 g de 1-méthylimidazole et 75 g de résine sèche dans 100 g de méthanol pendant 1 heure à la température ambiante, la résine ayant ensuite
 5 été filtrée, lavée au méthanol et séchée.

Le milieu réactionnel est porté à une température de 45°C pendant 24 heures.

Pour la purification, on procède selon le même mode opératoire qu'à l'Exemple 7 :

- 10 - filtration du catalyseur ;
- élimination de la plus grande partie de l'acide acrylique formé et de l'anhydride acrylique résiduel par évaporation sur évaporateur à film raclé ;
- neutralisation, en présence de 500 g d'heptane, à l'aide
 15 de résines anioniques DOWEX, puis filtration des résines ; et
- élimination de l'heptane et des traces d'eau par stripping à l'air sur évaporateur rotatif.

L'ester acrylique obtenu possède un indice d'OH de
 20 0,7 g de KOH/kg et un indice d'acidité inférieur à 1 g de KOH/kg.

EXEMPLE 10 :

Dans un réacteur agité, chauffé électriquement par
 25 un chauffe-réacteur, on charge, dans l'ordre suivant :

- ① Anhydride méthacrylique 400 g
- ② 2,6-Ditertiobutylparacrésol 2,4 g
- 30 ③ Alcool de formule $C_4H_9[OCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}]_nOH$,
 C_4H_9 étant le butyle normal,
 n moyen = 11 et indice OH = 80 g de KOH/kg,
 commercialisé par la Société "HOECHST" sous
 la dénomination "B01/20" 800 g
- 35 ④ Trifluorure de bore en solution acétique 5 g

Le milieu réactionnel est porté à une température de 90°C pendant 3 heures.

Pour la purification, on procède selon le même mode opératoire qu'à l'Exemple 7 :

- 5 - filtration du catalyseur ;
- élimination de la plus grande partie de l'acide acrylique formé et de l'anhydride méthacrylique résiduel par évaporation sur évaporateur à film raclé ;
- neutralisation en présence de 800 g d'heptane, à l'aide
- 10 de résines anioniques DOWEX, puis filtration des résines ; et
- élimination de l'heptane et des traces d'eau par stripping à l'air sur évaporateur rotatif.

L'ester méthacrylique obtenu possède un indice d'OH de 2 g de KOH/kg et un indice d'acidité inférieur à 1 g de KOH/kg.

EXEMPLE 11 :

On reprend l'Exemple 1 en utilisant la charge

20 suivante :

- ① Anhydride acrylique à 96,3% de pureté 74 g
- ② 2,6-Ditertiobutylparacrésol 0,2 g
- ③ Alcool perfluoré à 13 moles d'oxyde d'éthylène
de formule : $C_6F_{13}CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_{13}OH$,
- 25 commercialisé par la Société "ELF ATOCHEM"
sous la dénomination "FORAFAC 1110" 150 g
- ④ 1-Méthylimidazole 0,7 g

La durée de la mise en réaction est de 20 heures à 50°C.

30 L'hydrolyse est effectuée par ajout de 21 g d'eau et elle est conduite pendant 10 heures à 50°C.

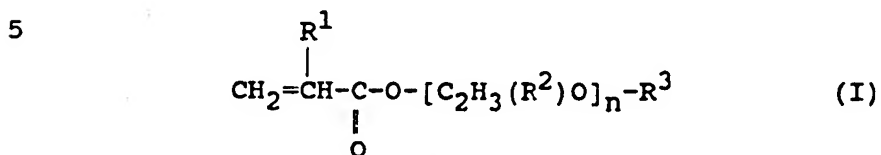
Le produit brut est dilué par de l'acide acrylique en fin d'hydrolyse (titre visé en acide acrylique : environ 50%).

Le produit final a la compositions suivante :

Anhydride acrylique	: 49,5%
Esters	: 50%
Eau	: 0,5%

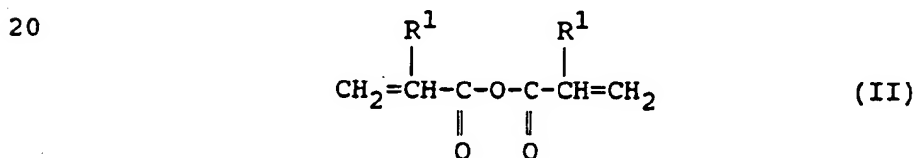
REVENDECATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un ester (méth)acrylique d'alcool polyalkoxylé à chaîne hydrophobe représenté par la formule générale (I) :



10 dans laquelle :

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - les R^2 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - 15 - R^3 représente un radical hydrophobe ; et
 - n a une valeur moyenne de 3 à 60,
- caractérisé par le fait que l'on fait réagir, en présence d'un catalyseur d'estérification, l'anhydride de formule (II) :



25 dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus, avec un alcool polyalkoxylé de formule (III) :



30 dans laquelle R^2 , R^3 et n sont tels que définis ci-dessus, ledit alcool pouvant renfermer jusqu'à 5% en poids de glycols.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que R^3 est un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, polyarylphényle, polyarylalkylphényle, ces radicaux pouvant être substitués, notamment par des halogènes.

35

- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur d'estérification, choisi parmi les acides de Brønsted, comme l'acide sulfurique, les acides alkyl et aryl sulfoniques et les résines cationiques ; les acides de Lewis, comme le trifluorure de bore ; et les amines, comme la 1-méthylimidazole, la diéthylamine et la triéthylamine ; ainsi que les formes supportées sur des supports solides de ces catalyseurs.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on introduit le catalyseur à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport à la masse réactionnelle.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température comprise entre 20 et 120°C, plus particulièrement entre 30 et 100°C.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise les réactifs dans un rapport molaire anhydride (II)/alcool (III) supérieur à 1/1, plus particulièrement entre 1,5:1 et 10:1.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, choisi notamment parmi l'éther monométhylque de l'hydroquinone, l'hydroquinone et les phénols encombrés du type 2,6-ditertiobutylparacrésol, 2,4-diméthyltertiobutylphénol ou ditertiobutylcatéchol.
- 8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que, pour conduire la réaction, on introduit successivement l'anhydride (II) en excès par rapport à l'alcool (III), le ou les inhibiteurs, l'alcool (III) et le catalyseur dans cet ordre, et on maintient le mélange réactionnel à la température de réaction, sous agitation, jusqu'à conversion totale de l'alcool.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'à l'issue de l'étape réactionnelle, le cas

échéant après avoir filtré le brut de réaction si le catalyseur se présente sous la forme d'un solide dispersé au sein de la masse réactionnelle, on hydrolyse le brut de réaction par ajout d'eau et chauffage prolongé à 50-70°C, pendant une durée généralement comprise entre 3 et 20 heures, afin d'obtenir le produit final sous la forme d'une solution aqueuse contenant de l'acide (méth)acrylique, l'excès initial d'anhydride (II) ayant été ajusté pour avoir la teneur voulue en acide (méth)acrylique après hydrolyse.

10 10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'à l'issue de l'étape réactionnelle, le cas échéant après avoir filtré le brut de réaction si le catalyseur se présente sous la forme d'un solide dispersé au sein de la masse réactionnelle, on purifie le brut de réaction par étêtage des produits légers par distillation puis le cas échéant neutralisation, afin d'obtenir le produit final sous une forme à faibles teneurs en acide (méth)acrylique ou anhydride (méth)acrylique.

20 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'on effectue la neutralisation en présence d'un solvant hydrophobe aliphatique ou aromatique formant un mélange azéotropique avec l'eau, à l'aide d'une solution aqueuse basique ou d'un carbonate alcalin ou d'une résine anionique échangeuse d'ions, l'eau résiduelle 25 éventuelle et le solvant étant ensuite éliminés par distillation.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 519481

FR 9512149

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 254 950 (BAYER AG) * page 7, ligne 40 - page 9, ligne 9 * * page 9, ligne 33 - ligne 37 * * page 15 - page 16; revendication 4 * ---	1-7,11
A	DATABASE WPI Week 9202 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-013582 XP002005166 & JP-A-03 264 549 (SANYO CHEM IND LTD) , 25 Novembre 1991 * abrégé * ---	1
A,D	EP-A-0 013 836 (ROHM AND HAAS COMPANY) * page 13 - page 16; exemples A,B * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 Juin 1996		Kinzinger, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- A : membre de la même famille, document correspondant		